



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 100 34 022 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 23 F 1/18  
H 05 K 3/38

21 Aktenzeichen: 100 34 022.9  
22 Anmeldetag: 7. 7. 2000  
43 Offenlegungstag: 31. 1. 2002

71 Anmelder:  
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE  
74 Vertreter:  
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489  
Berlin

62 Teil in: 100 66 028.2  
72 Erfinder:  
Hauf, Uwe, State College, Pa., US; Fuerhaupter,  
Harry, Bellefonte, Pa., US; Stiop, Alexey, State  
College, Pa., US; Grieser, Udo, Dr., 13599 Berlin, DE  
56 Entgegenhaltungen:  
US 61 17 250 A  
EP 09 26 265 A1  
WO 99 40 764 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

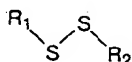
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Saure Behandlungsflüssigkeit und Verfahren zum Behandeln von Kupferoberflächen

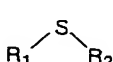
57 Die Erfindung betrifft eine Lösung und ein Verfahren zum Behandeln von Kupferoberflächen, bei dem die Kupferoberflächen mit einer sauren Behandlungsflüssigkeit in Kontakt gebracht werden, enthaltend Wasserstoffperoxid und mindestens eine fünfgliedrige heterocyclische Verbindung sowie zusätzlich mindestens ein Mikrostruktur-Agens, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Thiolen A, Disulfiden B, Sulfiden C und Thioamiden D mit den jeweiligen allgemeinen Formeln



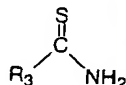
A



B

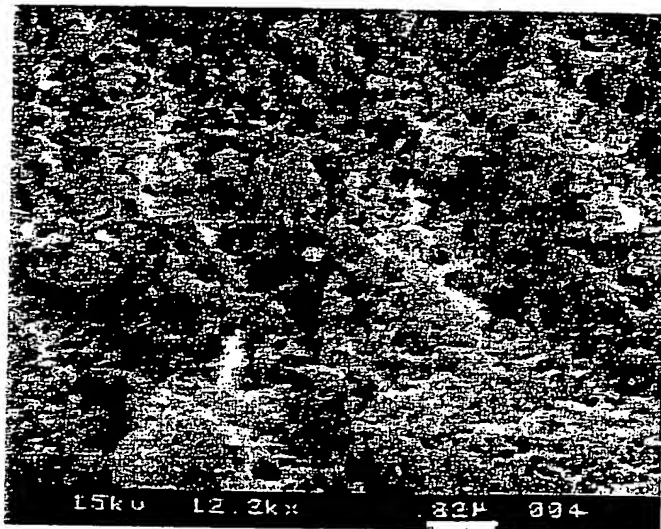


C



D

wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Benzyl, Aralkyl, Cycloalkyl und deren Derivate und  $\text{R}_3$  =  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_2\text{-O}$ ,  $\text{R}_2\text{-S}$ , Amino oder substituiertes Amino, wobei  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_2$  auch Phenyl oder substituiertes Phenyl sein können.



DE 100 34 022 A 1

DE 100 34 022 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft eine saure Behandlungsflüssigkeit und ein Verfahren zum Behandeln von Kupferoberflächen, insbesondere zum Erzeugen von Kupferoberflächen auf Leiterplatten, die für die nachträgliche Beschichtung mit

5 Galvano-, Ätzresisten, Lötstopmasken und anderen, dielektrischen Filmen geeignet sind.

[0002] Bei der Herstellung von Leiterplatten werden Kupferoberflächen mit verschiedenen, organischen Filmen beschichtet, beispielsweise mit Ätzresisten, Galvanoresisten, Lötstopmasken und anderen, dielektrischen Materialien. Diese Filme können in flüssiger Form oder als Trockenresist auf die Plattenoberflächen aufgebracht werden. Auf jeden Fall ist eine gute Haftfestigkeit des aufzubringenden Filmes auf den Oberflächen erforderlich. In einigen Fällen soll der Film nach dem Aufbringen auf die Oberflächen permanent dort verbleiben, beispielsweise im Falle einer Lötstopmaske. In diesem Falle ist eine feste Verbindung mit den Kupferoberflächen erforderlich, weil die Maske bestimmte Bereiche der Kupferoberflächen vor einem Kontakt mit geschmolzenem Lot beim Löten oder vor einer Behandlung mit korrosiven Chemikalien schützen soll, die beispielsweise vor dem Aufbringen von Metallschichten mit den unbedeckten Bereichen in Kontakt kommen. In anderen Fällen soll der Film nur temporär auf den Kupferoberflächen verbleiben, beispielsweise im Falle der Ätzresiste. Auch in diesem Fall ist eine gute Haftfestigkeit erforderlich, da diese Resiste bestimmte Bereiche der Kupferoberflächen vor einem Angriff mit korrosiven Chemikalien schützen sollen, die zum Abätzen der freigelegten Kupferflächenbereiche dienen. Nach dem Ätzen wird der Resist wieder entfernt. Sowohl in den Fällen, in denen der Film permanent auf den Kupferoberflächen verbleibt, als auch in den Fällen, in denen er lediglich temporär aufgebracht wird, wird eine gute Haftfestigkeit des organischen Filmes gefordert, um eine Ablösung oder ein Abplatzen von den Oberflächen zu vermeiden.

[0003] Ein übliches Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit eines organischen Filmes auf einer glatten Kupferoberfläche besteht darin, die Oberflächen aufzurauben. Dies kann entweder auf mechanischem Wege geschehen, beispielsweise durch Anschleifen oder Behandeln der Oberflächen mit einer Aufschlämmung von Bimsmehl in Wasser. Die Oberflächen können auch auf chemischem Wege aufgeraut werden, beispielsweise durch Mikroätzen mit Lösungen von Persulfaten oder mit Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure-Lösungen.

[0004] Ein Problem der vorstehend erwähnten Aufrauverfahren besteht darin, daß die organischen Filme keine ausreichende Haftfestigkeit auf den Kupferoberflächen aufweisen, wenn sie auf die Kupferoberflächen von sehr schmalen Leiterzügen und feinsten Löt- oder Bondpads aufgebracht werden.

[0005] Zur Lösung des Problems ist in US-A-5,807,493 ein Verfahren zum Mikroätzen von Kupferoberflächen beschrieben, bei dem eine Ätzzusammensetzung mit den Kupferoberflächen in Kontakt gebracht wird. Die Ätzzusammensetzung enthält Kupfer(II)-Ionen, eine organische Säure mit einer Dissoziationskonstante ( $pK_a$ ) von höchstens 5, insbesondere bestimmte Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, eine Halogenidionenquelle, beispielsweise Salzsäure, Bromwasserstoff und deren Alkalisalze, sowie Wasser. Bei Anwendung dieser Ätzzusammensetzung muß ein erheblicher Anteil der Kupferschichten von den Leiterplatten entfernt werden, um eine ausreichende Haftfestigkeit zu erreichen. Beispielsweise werden von einer 17 µm dicken Kupferschicht typischerweise 15 bis 18% ( $\Delta$  2,5 bis 3 µm) abgeätzt.

[0006] In EP 0 890 660 A1 ist eine wäßrige Mikroätzlösung für Kupfer und Kupferlegierungen angegeben, die 1 bis 50 Gew.-% Schwefelsäure, 0,1 bis 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,0001 bis 3 Gew.-% Tetrazol oder dessen Derivate enthält.

[0007] In US-A-4,917,758 ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit dünnen Kupferschichten beschichteten Leiterplattensubstrats beschrieben, bei dem die Kupferschichten mit einer Lösung geätzt werden, die Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure und Kupfer(II)-chlorid enthält. Das Ätzverfahren wird so gestaltet, daß 0,01 bis 0,3 µm Kupfer pro Sekunde entfernt werden. Es werden insgesamt 20 bis 90% der Schicht abgeätzt. Die Kupferschichten werden danach mit einer Lösung nachbehandelt, die beispielsweise Benzotriazol enthält.

[0008] In DE 199 26 117 A1 ist ein flüssiges Ätzmittel unter Schutz gestellt, das zusätzlich zu Wasserstoffperoxid oder einem anderen Peroxid sowie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder einer anderen, anorganischen Säure außerdem Halogenide sowie Tetrazole und/oder Triazole als Hilfskomponenten enthält. Die mit diesem Ätzmittel geätzten Kupferoberflächen sind dunkel, insbesondere braun gefärbt. Dies führt bei der Weiterverarbeitung derart behandelter Leiterplatten dazu, daß der Farbkontrast zwischen Kupfer und dem Epoxidharzsubstrat verringert ist, so daß eine visuelle Justage einer Photomaske auf dem Leitermuster sehr schwierig wird, wenn die Justiermarken durch die Kupferoberfläche gebildet werden. In DE 197 32 419 A1 ist ebenfalls ein Ätzmittel angegeben, das als Hilfskomponente allerdings kein Tetrazol sondern Benzotriazol enthält.

[0009] In US-A-5,800,859 ist ferner ein Verfahren zum Behandeln von Metalloberflächen, insbesondere Kupferflächen, zur Erhöhung der Haftfestigkeit der Kupferflächen zu Epoxidharz-Verbundwerkstoffen, insbesondere sogenannten Prepregs, d. h. mit Glasfasermatten verstärktem Epoxidharz, angegeben. Die für die Behandlung verwendete Zusammensetzung enthält 0,1 bis 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid, eine anorganische Säure, insbesondere Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder deren Mischungen, einen Korrosionsinhibitor, insbesondere ein Triazol, Tetrazol oder Imidazol, und ein Netzmittel, insbesondere ein kationisches Netzmittel. Durch die Einwirkung der Zusammensetzung auf die Kupferflächen wird Kupfer aufgelöst. Das aufgelöste Kupfer reagiert nach den Angaben in US-A-5,800,859 mit den Inhibitorkomponenten und bildet einen Film auf den Kupferoberflächen.

[0010] In WO 96/19097 A1 ist ein Verfahren zum Behandeln von Metalloberflächen, insbesondere Kupferoberflächen, angegeben, bei dem die Metalloberflächen mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden, die 0,1 bis 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid, eine anorganische Säure, insbesondere Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder eine Mischung aus diesen Säuren, sowie einen organischen Korrosionsinhibitor, insbesondere ein Triazol, Tetrazol und/oder Imidazol enthält.

[0011] In DE 198 30 038 A1 sind eine Lösung und ein Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Kupferoberflächen und Kunststoffsubstraten beschrieben. Die bei Anwendung des Verfahrens eingesetzte Lösung enthält Wasserstoffperoxid, mindestens eine Säure, insbesondere

Schwefelsäure, mindestens eine Stickstoff enthaltende, heterocyclische Verbindung, insbesondere Triazole, Tetrazole, Imidazole, Pyrazole und Purine, sowie mindestens eine haftvermittelnde Verbindung. Als haftvermittelnde Verbindungen werden Sulfinsäuren, Seleninsäuren und Tellurinsäuren, heterocyclische Verbindungen, die mindestens ein Schwefel-, Selen- oder Telluratome im Heterocyclus enthalten, sowie Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalze vorge schlagen. Als heterocyclische, haftvermittelnde Verbindungen kommen vor allem Thiophene, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole und Thiatriazole in Betracht.

[0012] In DE 198 30 037 A1 ist ein Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Kupferoberflächen und Kunststoffsubstraten beschrieben, bei dem die Kupferoberflächen zunächst mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden, die mit Ausnahme der haftvermittelnden Verbindungen die auch in der Lösung in DE 198 30 038 A1 enthaltenen Bestandteile enthält. Danach werden die Kupferoberflächen mit einer zweiten Lösung behandelt, die die haftvermittelnden Verbindungen enthält.

[0013] Bei Anwendung der vorgenannten Verfahren wurde teilweise beobachtet, daß sich Probleme bei der chemischen Behandlung von nach dem Aufbringen von organischen Filmen wieder freigelegten Kupferoberflächen einstellen, beispielsweise beim stromlosen Abscheiden von Zinn, Silber, Nickel, Gold oder Palladium oder beim Aufbringen von organischen Schutzschichten vor dem Löten. Diese Probleme bestehen darin, daß teilweise gar keine Abscheidung der genannten Metalle erreicht werden konnte und teilweise nur eine sehr ungleichmäßige Abscheidung, und stellen sich dann ein, wenn die Kupferoberflächen vor dem Aufbringen des organischen Filmes mit den Ätzmitteln vorbehandelt worden sind.

[0014] Mit den bekannten Verfahren und Behandlungslösungen ist es daher nicht möglich, folgende Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen:

- Eine ausreichend hohe Haftfestigkeit des organischen Filmes auch auf sehr schmalen Leiterbahnen und feinsten Löt- und Bondpads einer Leiterplatte. Dies wird gefordert, um ein Abplatzen oder anders geartetes Ablösen des organischen Filmes bei mechanischer, chemischer und/oder thermischer Belastung zu vermeiden.
- Einen sehr geringen Abtrag von Kupfer von den Oberflächen, beispielsweise von 10% oder weniger, d. h. in einer Schichtdicke von 1,7 µm bei einer 17 µm dicken Kupferfolie. Dies ist notwendig, um impedanzkontrollierte Leiterplatten herstellen zu können.
- Eine problemlose Weiterbehandlung der von dem organischen Film nicht überzogenen Kupferbereiche mit weiteren, chemischen Verfahren, beispielsweise beim Abscheiden von Metallschichten oder beim Aufbringen anderer Schutzschichten.
- Eine helle Kupferfarbe der Kupferoberflächen vor dem Aufbringen des organischen Filmes.

[0015] Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die genannten Nachteile der vorhandenen Lösungen und Verfahren zu vermeiden.

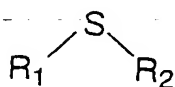
[0016] Gelöst werden diese Probleme durch die saure Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 1, das Verfahren nach Anspruch 8 und die Verwendung der Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 9. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren dient zum Behandeln von Kupferoberflächen, insbesondere auf Leiterplatten. Vorzugsweise dient die saure Behandlungsflüssigkeit zum Erzeugen von für die nachträgliche Beschichtung mit Galvano-, Ätzesisten, Lötstopmasken und anderen, dielektrischen Filmen geeigneten Kupferoberflächen auf Leiterplatten. Die erfindungsgemäße, saure Behandlungsflüssigkeit, die vorzugsweise wässrig ist, enthält:

- Wasserstoffperoxid und
- mindestens eine fünfgliedrige, heterocyclische Verbindung.

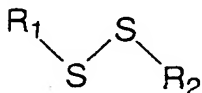
[0018] Außerdem enthält die erfindungsgemäße, saure Behandlungsflüssigkeit zusätzlich:

- mindestens ein Mikrostruktur-Agens, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Thiolen mit der allgemeinen Formel:



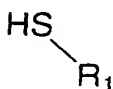
A,

Disulfiden mit der allgemeinen Formel:



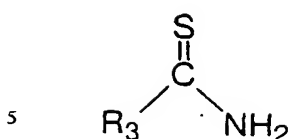
B,

Sulfiden mit der allgemeinen Formel:



C

und Thioamiden mit der allgemeinen Formel:



D,

wobei

$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Benzyl, Aralkyl, Cycloalkyl und deren Derivate, wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleich oder unterschiedlich sein können,

$\text{R}_3 = \text{R}_1$ ,  $\text{R}_1\text{-O}$ ,  $\text{R}_1\text{-S}$ , Amino oder substituiertes Amino, wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  auch Phenyl oder substituiertes Phenyl sein können.

[0019] Vorzugsweise enthalten  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  eine die Löslichkeit des Mikrostruktur-Agens in wäßriger Lösung vermittelnde, funktionelle Gruppe, beispielsweise aus der Gruppe, bestehend aus Amino, Carboxy und Sulfo.

[0020] Die fünfgliedrigen, heterocyclischen Verbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tetrazol und dessen Derivaten, insbesondere 5-Aminotetrazol und 5-Phenyltetrazol.

[0021] Die Mikrostruktur-Agentien sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus L-Cystein, DL-Cystein, 2-Aminoethanthiol, Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 2-Mercaptoethansulfonsäure, 3-Mercaptopropansulfonsäure, L-Cystin, DL-Cystin, D-Cystin, Bis-(2-aminoethyl)-disulfid, Dithiodiessigsäure, 3,3'-Dithiodipropionsäure, 4,4'-Dithiodibuttersäure, 3,3'-Dithiobis-(propansulfonsäure), Thiodiessigsäure, 3,3'-Thiodipropionsäure, 3,3'-Thiobis-(propansulfonsäure), Thioharnstoff, Thiobenzamid sowie den Salzen der Säuren und Amine.

[0022] Die erfindungsgemäße, saure Behandlungsflüssigkeit enthält neben den erwähnten Komponenten im allgemeinen zusätzlich eine Säure. Vorzugsweise enthält die Flüssigkeit eine anorganische Säure, insbesondere Schwefelsäure. Sie kann auch eine andere Säure enthalten.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach, leicht durchführbar und billig. Das Verfahren wird nach Bildung der Kupferstrukturen auf Leiterplatten mit galvanotechnischen Methoden ausgeführt, indem die Kupferoberflächen mit der Behandlungsflüssigkeit in Kontakt gebracht werden. Ein zusätzlicher Reinigungsschritt vor Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen werden, um Verunreinigungen von den Kupferoberflächen zu entfernen und um eine gleichmäßige Behandlung zu gewährleisten.

[0024] Mit der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit können die Probleme, die sich bei Anwendung der bekannten Mittel einstellen, beseitigt werden. Insbesondere kann die Haftfestigkeit der nachträglich auf die Kupferoberflächen aufgetragenen, organischen Filme verbessert werden. Hierzu ist nur ein geringer Abtrag von Kupfer erforderlich, so daß die Kupferschichtdicke nach dem Ätzen lediglich in engen Grenzen variiert und damit impedanzkontrollierte Leiterplatten herstellbar sind. Ferner bleibt die helle Farbe des Kupfers bei der Behandlung erhalten. Probleme bei der Justage einer Photomaske auf dem Leitermuster bestehen von daher nicht. Nachteilige Effekte bei der weiteren Behandlung von von dem organischen Film befreiten Kupferoberflächen, beispielsweise beim stromlosen Abscheiden von Zinn, Silber, Nickel, Gold oder Palladium oder beim Aufbringen von organischen Schutzschichten vor dem Lötten, werden nicht beobachtet.

[0025] Es ist festgestellt worden, daß eine hohe Haftfestigkeit der organischen Filme auf den Kupferoberflächen bereits bei geringem Abtrag von Kupfer erreicht wird, wenn eine bestimmte Kupferstruktur beim Ätzen gebildet wird. Mit den bekannten, mechanischen Aufrauverfahren durch Anschleifen oder Bimsmehl-Strahlen sowie mit bekannten, chemischen Ätzverfahren mit Lösungen, die lediglich Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure enthalten, sind die durch das Aufrauen gebildeten Oberflächenstrukturen auf den Kupferoberflächen zu groß oder zu eben, so daß die Haftfestigkeit zu den sehr schmalen Leiterbahnen und feinsten Löt- und Bondpads nicht ausreichend groß ist, um ein Abheben oder Abplatzen des Filmes durch mechanische, chemische oder thermische Belastung auszuschließen. Mit den erfindungsgemäßen Ätzmitteln werden sehr feine Mikrostrukturen auf den Kupferoberflächen gebildet, mit denen eine hohe Haftfestigkeit erreichbar ist. Eine hohe Haftfestigkeit wird zwar auch mit einigen der vorgenannten, chemischen Ätzmittel erreicht, die Wasserstoffperoxid und eine anorganische Säure enthalten. Im allgemeinen werden jedoch sehr raue Oberflächen erzeugt. Beispielsweise ist bei Anwendung des in EP 0 890 660 A1 beschriebenen Verfahrens festgestellt worden, daß sich in den Kupferoberflächen sehr tiefe Risse bilden (1 bis 5 µm tiefe Risse). Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Strukturen in den Kupferoberflächen weisen dagegen zwei unterschiedliche Strukturdimensionen auf: Zum einen werden semikristalline Strukturen gebildet, die – abhängig von der Kristallitgröße in den Kupferoberflächen – eine Größe im Bereich von 1 bis 10 µm aufweisen. Würden die Kupferoberflächen ausschließlich eine derartige Rauigkeit aufweisen, so wäre die Haftfestigkeit der Filme auf den Oberflächen nicht hoch genug. Zum anderen werden durch Einsatz der erfindungsgemäßen Mikrostruktur-Agentien dendritische Strukturen mit einer Größe von 50 bis 500 nm gebildet, die die semikristallinen Strukturen überlagern. Mittenrauhwerte  $\text{R}_a$  der Kupferoberflächen werden über 1 µm<sup>2</sup> gemittelt. Zur Ermittlung der Werte wird die Deutsche Norm DIN 4762/1 E, ISO/DIS 4287/1 angewendet.

[0026] Außerdem findet bei Anwendung der bekannten Verfahren ein erheblicher Kupferabtrag statt. Im Gegensatz hierzu ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich, Kupfer in einer Dicke von mehr als 1,5 µm, vorzugsweise von mehr als 1,0 µm, abzutragen, um eine ausreichend hohe Haftfestigkeit der organischen Filme auf den Kupferoberflächen zu gewährleisten. Diese Eigenschaft der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit ist von besonderer Bedeutung bei der Herstellung von Schaltungen mit immer geringeren Abmessungen der Leiterbahnen sowie der Löt- und Bondpads. Durch den geringen Kupferabtrag wird die Herstellung von impedanzkontrollierten Schaltungen ermöglicht, bei denen die Leiterbahnquerschnitte innerhalb enger Toleranzbereiche gehalten werden müssen.

[0027] Bei Anwendung vieler bekannter, chemischer Ätzverfahren wird zudem beobachtet, daß sich die Kupferoberflächen dunkel verfärben, so daß eine sichere Justage einer Photomaske zum Leitermuster nicht mehr möglich ist. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit wird eine matte und helle, kupferfarbene Kupferoberfläche gebildet. Dies ist für die Justage sehr vorteilhaft, da die Justage durch den großen Kontrast zwischen den hellen Kupfer-

oberflächen und der Substratoberfläche erheblich erleichtert wird.

[0028] Auch eine nachträgliche, chemische Behandlung von nach dem Aufbringen von organischen Filmen wieder freigelegten Kupferoberflächen ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren im Gegensatz zu den bekannten Verfahren ohne Einbuße an Produktionssicherheit möglich. Bei Anwendung der bekannten Verfahren ergeben sich häufig Probleme beispielsweise beim stromlosen Abscheiden von Zinn, Silber, Nickel, Gold oder Palladium oder beim Aufbringen von organischen Schutzschichten vor dem Lötten. Diese Probleme bestehen darin, daß teilweise gar keine Abscheidung der genannten Metalle erreicht werden kann und teilweise nur eine sehr ungleichmäßige Abscheidung, und stellen sich dann ein, wenn die Kupferoberflächen vor dem Aufbringen des organischen Filmes mit den Ätzmitteln vorbehandelt werden. Diese Probleme können möglicherweise auf die Anwesenheit von Triazolen zurückzuführen sein. Ursache der Probleme bei der chemischen Weiterbearbeitung der freigelegten Kupferoberflächen ist in diesen Fällen vermutlich eine dünne Schicht von adsorbierten Triazolen oder anderen, organischen Verbindungen auf den behandelten Kupferoberflächen, wenn bekannte Ätzmittel eingesetzt werden. Eine bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglicherweise gebildete, dünne Adsorptionsschicht kann mit alkalischen oder sauren, im Leiterplattenherstellprozeß üblicherweise eingesetzten Reinigungslösungen dagegen leicht wieder entfernt werden. Dadurch wird gewährleistet, daß ein nachfolgendes Metallisierungsverfahren, beispielsweise ein stromloses Zinn-, Silber- oder Nickel/Gold-Abscheidungsverfahren oder ein Lötverfahren mit einem schwach sauren Flußmittel, problemlos durchführbar sind.

[0029] Die Kupferoberflächen werden vor der Behandlung mit der erfindungsgemäßen Flüssigkeit zunächst gereinigt, um Verunreinigungen von der Kupferoberfläche zu entfernen, die die Behandlung stören. Es können alle herkömmlichen Reinigungslösungen eingesetzt werden. Üblicherweise werden oberflächenaktive Mittel und gegebenenfalls auch Komplexbildner, wie Triethanolamin, zu den wäßrigen Reinigungslösungen zugegeben, um eine verbesserte Reinigungswirkung zu erhalten.

[0030] Nach dem Spülen werden die Kupferoberflächen mit der erfindungsgemäßen Flüssigkeit behandelt. Durch die Kombination von Wasserstoffperoxid mit der Säure ergibt sich die Mikroätzwirkung der Flüssigkeit. Durch die Tetrazol-Verbindungen in Verbindung mit dem Mikrostruktur-Agens ist die einzigartige Mikrostruktur erhältlich, indem die allein von Wasserstoffperoxid in Kombination mit der Säure hervorgerufene Mikroätzreaktion modifiziert wird.

[0031] Durch Zugabe weiterer Verbindungen kann die Wasserstoffperoxid-Lösung stabilisiert werden, beispielsweise durch Zugabe niederer Alkohole, wie 1,4-Butandiol und 1-Propanol, ferner durch Zugabe von 4-Hydroxybenzolsulfonsäure und 8-Hydroxychinolin. Daher sind diese Verbindungen in der Flüssigkeit bevorzugt enthalten.

[0032] Weitere Komponenten der erfindungsgemäßen Flüssigkeit sind weitere, organische Lösungsmittel, wie Alkohole, die zur Erhöhung der Löslichkeit der Tetrazole und der Mikrostruktur-Agentien als Lösungsmittler enthalten sein können. Zusätzlich können weitere, organische und anorganische Komponenten enthalten sein, beispielsweise Kupfersulfat und Netzmittel.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei 20 bis 60°C durchgeführt. Die Behandlungszeit beträgt vorzugsweise 10 bis 600 sec. Je höher die Temperatur der Flüssigkeit während der Ätzbehandlung ist, desto schneller schreitet die Ätzreaktion voran. Daher wird in diesem Falle eine geringere Behandlungszeit benötigt, um ein bestimmtes Ätzergebnis zu erhalten. Aus technischen Gründen ist eine Ätztemperatur im Bereich von 30 bis 40°C vorzuziehen, um das Verfahren leicht kontrollierbar zu halten. Im allgemeinen wird eine Temperatur im Bereich von 20 bis 60 sec eingestellt.

[0034] Die Konzentrationen der Hauptkomponenten der erfindungsgemäßen Flüssigkeit sind wie folgt:

Wasserstoffperoxid, 30 Gew.-%	1,00–100 g/l
Schwefelsäure, konz.	10–250 g/l
Tetrazol-Verbindungen	0,10–20 g/l
Mikrostruktur-Agentien	0,01–10 g/l.

[0035] Die optimalen Konzentrationen der Komponenten in der Flüssigkeit hängen von der Art der verwendeten Tetrazol-Verbindungen und Mikrostruktur-Agentien ab.

[0036] Nachdem die Kupferoberflächen mit der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit behandelt worden sind, werden sie gespült, vorzugsweise mit warmem, deionisiertem Wasser. Danach werden sie in geeigneter Weise getrocknet, beispielsweise mit heißer Luft.

[0037] Danach kann der organische Film auf die derart vorbehandelten Kupferoberflächen aufgebracht werden.

[0038] Um die Haltbarkeit der Behandlungsflüssigkeit zu maximieren, wird die Flüssigkeit kurz vor deren Verwendung hergestellt. Beispielsweise kann zunächst eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Schwefelsäure, Tetrazol-Verbindungen und Mikrostruktur-Agentien hergestellt werden. Diese Lösung ist lagerbar. Kurz vor der Verwendung wird diese Lösung zusammen mit Wasserstoffperoxid in Mengen zu Wasser zugegeben, die für eine Einstellung der gewünschten Einzelkonzentrationen gerade ausreichen.

[0039] Die Leiterplatten können in herkömmlichen Tauchbadbehältern behandelt werden. Vorzuziehen sind in diesem Falle jedoch Durchlaufanlagen, durch die die Leiterplatten in horizontaler Richtung hindurchgeführt und dabei in horizontaler oder vertikaler Lage oder irgendeiner anderen Ausrichtung gehalten werden. In den Anlagen werden die Leiterplatten mit den Behandlungslösungen in Kontakt gebracht, indem sie durch halbisolierte Räume geführt werden, wobei die Behandlungslösungen an die Kupferoberflächen entweder gesprüht oder geschwallt werden oder die Leiterplatten in die Behandlungslösungen eingetaucht werden. Beispielsweise werden derartige Durchlaufanlagen von Atotech Deutschland GmbH, Feucht, DE hergestellt.

[0040] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

## Beispiel 1

[0041] Ein wäßrige, erfindungsgemäße Lösung wurde durch Vermischen folgender Bestandteile hergestellt:

5	Schwefelsäure, 96 Gew.-%	50 ml
	Wasserstoffperoxid, 35 Gew.-%	35 ml
	5-Aminotetrazol	2,0 g
	L-Cystin	0,1 g
10	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

[0042] Die Lösung wurde auf 35°C aufgeheizt. Eine Leiterplatte, die mit Hilfe eines vorzugsweise für die Herstellung von Leiterplatten eingesetzten Glanzkupferbades (beispielsweise CUPRACID®BL-CT, schwefelsaures Kupferbad von Atotech Deutschland GmbH) beschichtet worden war, wurde 60 sec lang in die erfindungsgemäße Lösung eingetaucht. Nach der Behandlung wurden die Kupferoberflächen mit warmem, deionisiertem Wasser gespült und dann mit heißer Luft getrocknet. Die erhaltene Kupferoberfläche war matt und wies einen rosafarbenen Farbton auf. Die Dicke der mit der Lösung durch Ätzen abgetragenen Kupferschicht betrug 0,9 µm. Die Mikrostruktur der Kupferoberfläche wies zwei unterschiedliche Mittenrauhwerte auf: 1. Zum einen wurden semikristalline Strukturen gebildet, die Strukturen im Bereich von 2 bis 5 µm aufwiesen. 2. Zum anderen wurden dendritische Strukturen mit einer Größe von 50 bis 250 nm gebildet, die die semikristallinen Strukturen überlagerten.

[0043] In Fig. 1 sind die semikristallinen Strukturen in etwa 2.000-facher Vergrößerung gezeigt (1 cm Δ 5 µm). In Fig. 2 sind die dendritischen Strukturen in etwa 12.500-facher Vergrößerung dargestellt (1 cm Δ 0,8 µm).

## Beispiel 2

[0044] Eine wäßrige, erfindungsgemäße Behandlungslösung wurde durch Vermischen folgender Bestandteile hergestellt:

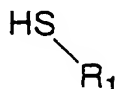
30	Schwefelsäure, 96 Gew.-%	50 ml
	Wasserstoffperoxid, 35 Gew.-%	35 ml
	5-Aminotetrazol	2,00 g
	Thiobenzamid	0,05 g
	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

[0045] Für den Einsatz wurde die Lösung auf 35°C aufgeheizt. Ein Kupfersubstrat, das durch Anwendung von CUPRACID®BL-CT hergestellt worden war, wurde 50 sec lang in die Lösung eingetaucht. Nach der Behandlung wurde das Kupfer mit warmem, deionisiertem Wasser gespült und dann mit heißer Luft getrocknet. Die erhaltene Kupferoberfläche war matt und wies einen rosafarbenen Farbton auf. Die mit der Lösung durch Ätzen abgetragene Kupferschichtdicke betrug 0,8 µm. Die Mikrostruktur der Kupferoberfläche wies wiederum zwei unterschiedliche Strukturdimensionen auf: 1. Zum einen wurden semikristalline Strukturen gebildet, die eine Strukturgröße im Bereich von 1 bis 7 µm aufwiesen. 2. Zum anderen wurden dendritische Strukturen mit einer Größe von 100 bis 200 nm gebildet, die die semikristallinen Strukturen überlagerten.

[0046] In Fig. 3 sind die semikristallinen Strukturen in etwa 2.000-facher Vergrößerung gezeigt (1 cm Δ 5 µm). In Fig. 4 sind die dendritischen Strukturen in etwa 11.000-facher Vergrößerung dargestellt (1 cm Δ 0,9 µm).

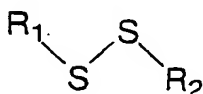
## Patentansprüche

1. Saure Behandlungsflüssigkeit zum Behandeln von Kupferoberflächen, enthaltend:
- a) Wasserstoffperoxid und
  - b) mindestens eine fünfgliedrige, heterocyclische Verbindung,
- dadurch gekennzeichnet, daß
- c) zusätzlich mindestens ein Mikrostruktur-Agens enthalten ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Thiolen mit der allgemeinen Formel:



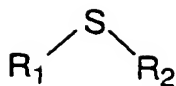
A,

Disulfiden mit der allgemeinen Formel:



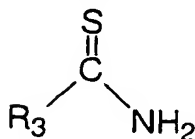
B,

Sulfiden mit der allgemeinen Formel:



C

und Thioamiden mit der allgemeinen Formel:

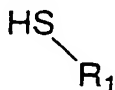


D,

wobei

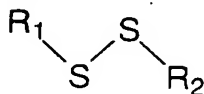
R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Benzyl, Aralkyl, Cycloalkyl und deren Derivate,R<sub>3</sub> = R<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>-O, R<sub>1</sub>-S, Amino oder substituiertes Amino, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> auch Phenyl oder substituiertes Phenyl sein können.

2. Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> eine die Löslichkeit des Mikrostruktur-Agens in wäßriger Lösung vermittelnde Gruppe enthalten.
3. Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die Löslichkeit des Mikrostruktur-Agens in wäßriger Lösung vermittelnde, funktionelle Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Amino, Carboxy und Sulfo.
4. Behandlungsflüssigkeit nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine fünfgliedrige, heterocyclische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tetrazol und dessen Derivaten.
5. Behandlungsflüssigkeit Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine fünfgliedrige, heterocyclische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 5-Aminotetrazol und 5-Phenyltetrazol.
6. Behandlungsflüssigkeit nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Mikrostruktur-Agens ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus L-Cystein, DL-Cystein, 2-Aminoethanthiol, Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 2-Mercaptoethansulfonsäure, 3-Mercaptopropansulfonsäure, L-Cystin, DL-Cystin, D-Cystin, Bis-(2-aminoethyl)-disulfid, Dithiodiessigsäure, 3,3'-Dithiodipropionsäure, 4,4'-Dithiodibuttersäure, 3,3'-Dithiobis-(propansulfonsäure), Thiodiessigsäure, 3,3'-Thiodipropionsäure, 3,3'-Thiobis-(propansulfonsäure), Thioharnstoff, Thiobenzamid sowie den Salzen der Säuren und Amine.
7. Behandlungsflüssigkeit nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine anorganische Säure enthalten ist.
8. Verfahren zum Behandeln von Kupferoberflächen, bei dem die Kupferoberflächen mit einer sauren Behandlungsflüssigkeit in Kontakt gebracht werden, enthaltend:
  - a) Wasserstoffperoxid und
  - b) mindestens eine fünfgliedrige, heterocyclische Verbindung,
 dadurch gekennzeichnet, daß:
  - c) zusätzlich mindestens ein Mikrostruktur-Agens in der Behandlungsflüssigkeit enthalten ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Thiolen mit der allgemeinen Formel:



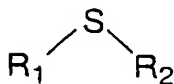
A,

Disulfiden mit der allgemeinen Formel:



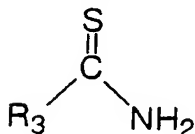
B,

Sulfiden mit der allgemeinen Formel:



C

und Thioamiden mit der allgemeinen Formel:



D,

wobei

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Benzyl, Aralkyl, Cycloalkyl und deren Derivate,R<sub>3</sub> = R<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>-O, R<sub>1</sub>-S, Amino oder substituiertes Amino, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> auch Phenyl oder substituiertes Phenyl sein können.

9. Verwendung der sauren Behandlungsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Erzeugen von für die

nachträgliche Beschichtung mit Galvano-, Ätzresisten, Lötstopmasken und anderen, dielektrischen Filmen geeigneten Kupferoberflächen auf Leiterplatten.

10. Kupfersubstrate mit aufgerauhten Oberflächen mit zwei Mittenrauhwerten  $R_a$ , von denen einer im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  und der andere im Bereich von 50 bis 500 nm liegt.

5

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



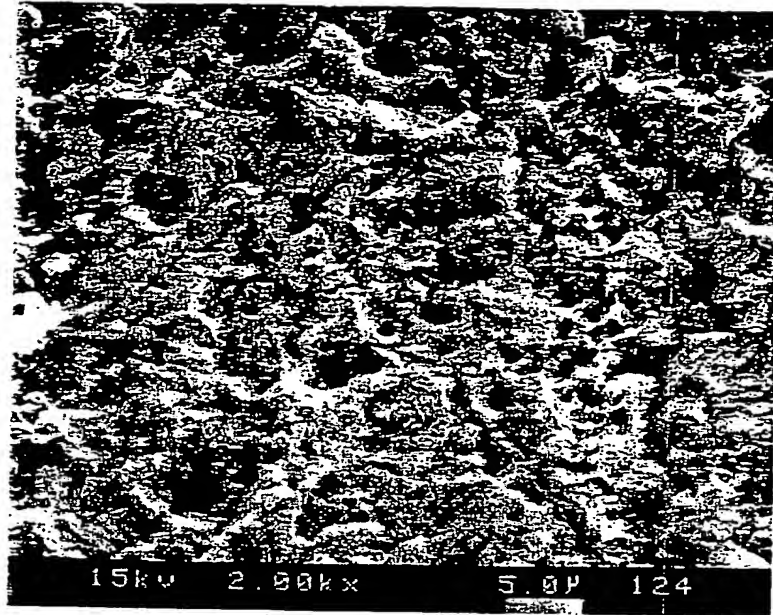


Fig. 1

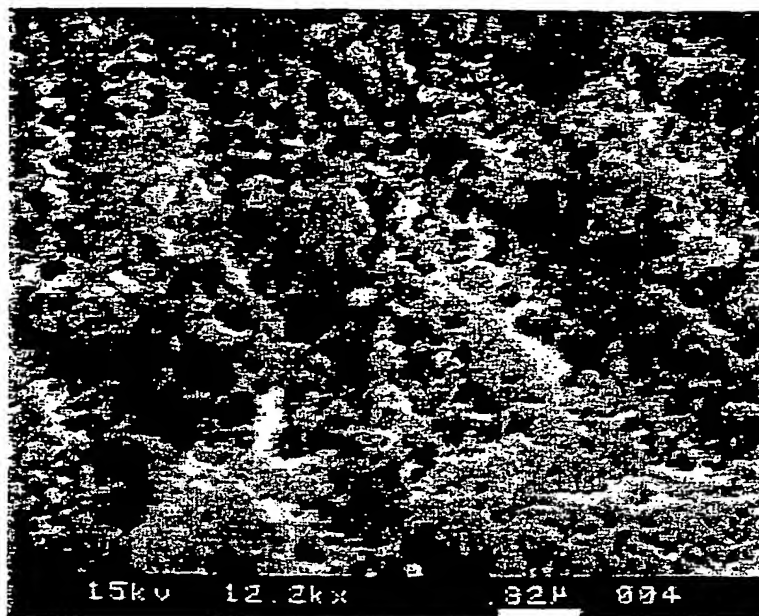


Fig. 2

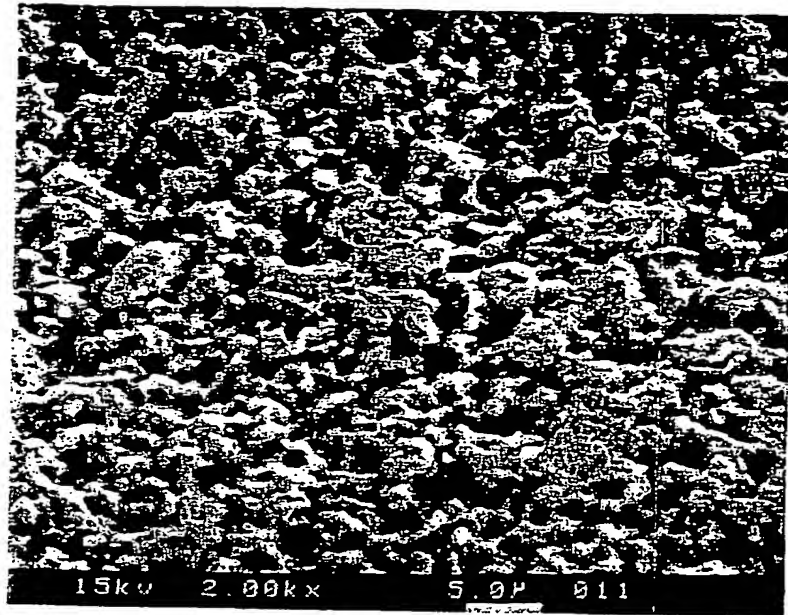


Fig. 3

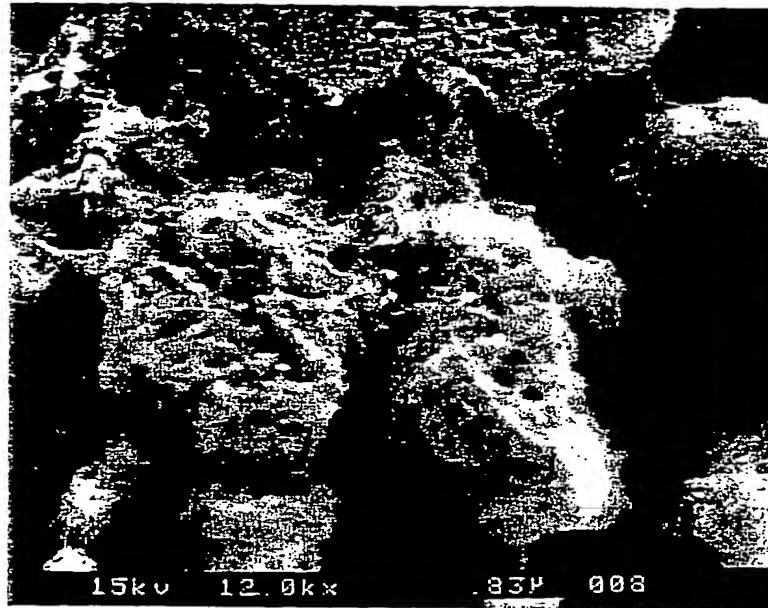


Fig. 4